

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁷ : C08L 23/04, 23/10, 83/04, C08K 3/34		A1	(11) International Publication Number: WO 00/46291
			(43) International Publication Date: 10 August 2000 (10.08.00)
(21) International Application Number: PCT/US00/02417			(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) International Filing Date: 31 January 2000 (31.01.00)			
(30) Priority Data: 09/243,039 2 February 1999 (02.02.99) US			
(71) Applicant: DOW CORNING CORPORATION [US/US]; 2200 West Salzburg Road, Auburn, MI 48611 (US).			
(72) Inventors: ROMENESKO, David, J.; 4102 Elm Court, Midland, MI 48642 (US). SHEPHARD, Kiersten, L.; 2333 Perine Road, Midland, MI 48642 (US).			
(74) Agent: BOLEY, William, F.; Dow Corning Corporation, Patent Dept. - Mail C01232, P.O. Box 994, Midland, MI 48686-0994 (US).			Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
(54) Title: FIRE RESISTANT THERMOPLASTIC SILICONE VULCANIZATES			
(57) Abstract <p>A composition comprising a polyolefin, a polyorganosiloxane having at least two alkenyl groups per molecule, and calcium silicate where the polyorganosiloxane is cured after mixing using an organohydrido silicon compound and a hydrosilation catalyst to create a thermoplastic vulcanizate, provides excellent fire resistance. In particular such compositions when tested by burning at 40 to 88 kW/m² external flux generate significantly less heat and smoke, and generate tougher chars compared to polyolefins alone, or mixtures of thermoplastic polyolefin resin, polyorganosiloxane and calcium silicate where the composition is not cured after mixing.</p>			

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-536485

(P2002-536485A)

(43) 公表日 平成14年10月29日 (2002. 10. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 83/07		C 0 8 L 83/07	2 H 0 5 0
C 0 8 J 3/24	CFH	C 0 8 J 3/24	CFHZ 4 F 0 7 0
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	5 G 3 0 3
83/05		83/05	5 G 3 0 5
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-597358 (P2000-597358)
 (86) (22) 出願日 平成12年1月31日 (2000. 1. 31)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年8月2日 (2001. 8. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US 00/02417
 (87) 国際公開番号 WO 00/46291
 (87) 国際公開日 平成12年8月10日 (2000. 8. 10)
 (31) 優先権主張番号 09/243, 039
 (32) 優先日 平成11年2月2日 (1999. 2. 2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ダウ・コーニング・コーポレーション
 アメリカ合衆国・ミシガン・48611・アー
 バン・ウエスト・サルツバーグ・ロード・
 2200
 (72) 発明者 デイヴィッド・ジェイ・ロメネスコ
 アメリカ合衆国・ミシガン・48642・ミッ
 ドランド・エルム・コート・4102
 (72) 発明者 キエルステン・エル・シェパード
 アメリカ合衆国・ミシガン・48642・ミッ
 ドランド・ベリール・ロード・2333
 (74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火性熱可塑性シリコーン加硫ゴム

(57) 【要約】

ポリオレフィン、一分子当たり少なくとも2のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン、ケイ酸カルシウムを含み、ポリオルガノシロキサン (B) が、オルガノヒドリドケイ素化合物とヒドロシレーション触媒を用いて混合した後に、硬化して、熱可塑性加硫物を形成する。組成物は、優れた耐火性を有する。特にそのような組成物は、ポリオレフィン単独に比べて、又は熱可塑性ポリオレフィン樹脂、ポリオルガノシロキサン及びケイ酸カルシウムの混合物で混合の後硬化されていない混合物に比べて、40乃至88kW/m²的外的線束で燃焼させる試験において、著しく少ない熱と煙を生成し、より強いチャーを形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 100重量部の熱可塑性ポリオレフィン樹脂、
(B) 5乃至350重量部の、一分子当たり平均で少なくとも2のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン、
(C) 一分子当たり平均で少なくとも2の、ケイ素に結合した水素基を含むオルガノヒドリドケイ素化合物、
(D) ヒドロシレーション触媒、
(E) 任意に、強化フィラー、及び
(F) 10乃至170重量部のケイ酸カルシウム、好ましくは、平均粒子径が2乃至30 μm であるウォラストナイト
を含み、ポリオルガノシロキサン (B) が、成分 (C) と (D) の添加により、組成物内で、動的に硬化されるものである、熱可塑性シリコーン加硫ゴム組成物。

【請求項2】 前記熱可塑性ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン及びポリエチレンから選択される、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記ポリオルガノシロキサンが、少なくとも30のウィルアムス可塑性を有する請求項1記載の組成物。

【請求項4】 前記オルガノヒドリドケイ素化合物が、成分 (A) 中のケイ素に結合したアルケニル—モル当たり、1乃至50モルの、ケイ素に結合した水素を提供するような量で添加される請求項1記載の組成物。

【請求項5】 成分 (E) が、成分 (B) と成分 (E) の合計の全重量の約1乃至65重量%の比率で添加される請求項1記載の組成物。

【請求項6】 前記ケイ酸カルシウムが、2乃至30マイクロメートルの数平均粒子径と、3:1を超えるアスペクト比を有するウォラストナイトである請求項1記載の組成物。

【請求項7】 (I) (A) 熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部、
(B) 一分子当たり平均で少なくとも2のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン5乃至350重量部
(C) 一分子当たり平均で少なくとも2の、ケイ素に結合した水素基を含むオル

ガノヒドリドケイ素化合物

(D) ヒドロシレーション触媒

(E) 任意に、強化フィラー、及び

(F) 10乃至170重量部のケイ酸カルシウム

を混合する工程と、

(II) その混合物を硬化する工程

を含む熱可塑性シリコーン加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項8】 前記熱可塑性ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン及びポリエチレンから選択される、請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記ポリオルガノシロキサンが、少なくとも30の、ウィルアムス可塑性を有する請求項7記載の方法。

【請求項10】 前記オルガノヒドリドケイ素化合物が、成分(A)中のケイ素に結合したアルケニルモル当たり1乃至50モルのケイ素に結合した水素を提供するような量で添加される請求項7記載の方法。

【請求項11】 成分(E)が、成分(B)と成分(E)の合計の全重量の約1乃至65重量%の比で添加される請求項7記載の方法。

【請求項12】 前記ケイ酸カルシウムが、2乃至30マイクロメートルの数平均粒子径と、3:1を超えるアスペクト比を有するウォラストナイトである請求項7記載の方法。

【請求項13】 (A) 100重量部の、熱可塑性ポリオレフィン樹脂、
(B) 5乃至350重量部の、一分子当たり平均で少なくとも2の、アルケニル基を有するポリオルガノシロキサン、
(C) 一分子当たり平均で少なくとも2の、ケイ素に結合した水素基を含むオルガノヒドリドケイ素化合物

(D) ヒドロシレーション触媒、

(E) 任意に、強化フィラー、及び

(F) 10乃至170重量部のケイ酸カルシウム

を含み、熱可塑性シリコーン加硫ゴム被膜を含む伝達メディアケーブル。

【請求項14】 前記熱可塑性ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン及び

ポリエチレンから選択される、請求項13記載の伝達メディアケーブル。

【請求項15】 前記ポリオルガノシロキサンが、少なくとも30の、ウィリアムス可塑性を有する請求項13記載の伝達メディアケーブル。

【請求項16】 前記オルガノヒドリドケイ素化合物が、成分(A)中のケイ素に結合したアルケニル—モル当たり1乃至50モルのケイ素に結合した水素を提供するような量で添加される請求項13記載の伝達メディアケーブル。

【請求項17】 成分(E)が、成分(B)と成分(E)の合計の全重量の約1乃至65重量%の比で添加される請求項13記載の伝達メディアケーブル。

【請求項18】 前記ケイ酸カルシウムが、2乃至30マイクロメートルの数平均粒子径と、3:1を超えるアスペクト比を有するウォラストナイトである請求項13記載の伝達メディアケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、伝達メディアケーブルのための物質の絶縁及び被覆に適した熱可塑性シリコン加硫ゴム組成物、及びこれらの物質の製造方法に関する。より詳しくは、この発明は、シリコンゴム又はシリコンベースが熱可塑性ポリオレフィン樹脂に、ケイ酸カルシウムと共に分散されて、そこで動的に加硫された熱可塑性シリコン加硫ゴムに関する。燃やされたとき、これらの熱可塑性シリコン加硫ゴムは、良好な保全性 (integrity) を持つチャー構造を発達させ、非常に低い燃焼拡散と煙熱発生特性を示す。熱可塑性ポリオレフィン樹脂がハロゲン基を有していないとき、燃やされたときの物質は、許容される毒性レベルを示し、相対的に低い腐食性を示す。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性エラストマー (TPEs) は、可塑性とゴム特性の両方を有する重合性物質である。それらのエラストマー機械特性は、従来のゴムとは異なり、高温で再加工が可能である。より速いサイクルタイム、作製された部品のリサイクルを可能にし、スクラップのかなりの低減をもたらすため、化学的架橋ゴムに対し、この再加工性はTPEsの主な利点である。

【0003】

一般的に2つの主なタイプの熱可塑性エラストマーが知られている。ブロックコポリマー熱可塑性エラストマーは、融点又はガラス転移温度が周囲温度を超える「硬い」可塑性セグメント、並びにガラス転移温度又は融点が室温よりもかなり低い「軟らかい」重合性セグメントを含む。これらのシステムにおいて、硬いセグメントは凝集して別個のミクロ相を形成し、軟らかい相の物理的架橋として作用し、それにより室温においてゴム特性を与える。高温において、硬いセグメントは、熔融し又は軟化し、コポリマーが流れて、通常の熱可塑性樹脂のように加工されることを可能にする。

【0004】

第2のタイプの熱可塑性エラストマーは、単純ブレンド（物理的ブレンド）とも呼ばれ、エラストマー成分を熱可塑性樹脂と均一に混合することにより得られる。

【0005】

混合の間、エラストマー成分も架橋するとき、熱可塑性加硫ゴム（TPV）として周知の熱可塑性エラストマーとなる。TPVの架橋エラストマー相が不溶性で、高温で非流動性であるために、TPZは一般的に、単純ブレンドに対して、改善された油及び溶媒耐性と、低減した圧縮永久ひずみを示す。

【0006】

典型的には、TPVは、エラストマーと熱可塑性マトリックスが混合され、混合プロセスの間、エラストマーが架橋剤及び／又は触媒によって硬化される、動的加硫として知られたプロセスにより形成される。多くのそのようなTPVsは周知であり、架橋されたエラストマー成分がシリコンポリマーであり、熱可塑性成分が有機、非シリコンポリマー（すなわち熱可塑性シリコン加硫ゴム又はTPSiV）であることができるものも含む。そのような物質において、エラストマー成分は、種々のメカニズムで硬化されることができるが、非特異性触媒、例えば有機過酸化物の使用が、熱可塑性樹脂自体の少なくとも部分的な硬化をもたらし、それにより組成物の再加工の能力を低減又は完全になくす（すなわちもはや熱可塑性エラストマーではない）ことができることが見られる。他の場合で、過酸化物は、熱可塑性樹脂の部分的分解をもたらすことができる。これらの問題に対して、エラストマー特異的架橋剤、例えばオルガノヒドリドケイ素化合物を、アルケニル官能性エラストマーを硬化させるために用いることができる。

【0007】

Arklesは、USP第4,500,688号において、500乃至100,000 mPa・sの粘度を有するビニルを含有するシリコン流体が、従来の熱可塑性樹脂に分散した、半浸透した網状組織（IPN）を開示している。Arklesは、これらのIPNsを比較的低いレベルのシリコンで例示しているに過ぎない。ビニル含有シリコンは、水素化ケイ素含有シリコン成分を用いる鎖伸長又は架橋メカニズムに従って溶融している間、熱可塑性物で、加硫される。この開示は

、鎖伸長法が、ビニル含有シリコンが2乃至4のビニル基を有し、かつヒドリド含有シリコンが1乃至2倍当量のビニル官能基を有するときに、熱可塑性組成物をもたらすことを述べている。他方、架橋反応を非常に受けるシリコンは、ビニル含有シリコンが2乃至30のビニル基を有し、かつヒドリド含有シリコンが2乃至10倍当量のビニル官能基を有するときに、熱硬化性組成物をもたらす。挙げられている典型的な熱可塑性物は、ポリアミド、ポリウレタン、スチレン、ポリアセタール、及びポリカーボネートを含む。この開示は、USP第4,714,739号において、Arklesによって広げられ、不飽和基を含み、不飽和官能基を有する有機ポリマーとヒドリド含有シリコンとを反応させることにより調製されるハイブリッドシリコンの使用を含む。

【0008】

WO96/01291で、改良エラストマーシステムについて、改善された耐油性と圧縮永久ひずみを有する熱可塑性エラストマーが開示されている。これらのシステムは、そこに混和しない重合性担体に硬化性エラストマーのコポリマーが分散されている硬化されたゴム濃縮物を最初に形成することにより、調製され、ここでこの硬化性コポリマーは、この組み合わせが混合される間に動的に加硫される。結果として得られるゴム濃縮物は、今度は、工学的熱可塑性物と混合されて、所望のTPEを得る。シリコンゴムは、可能性のあるエラストマー成分として、開示されるが、そのようなシリコンを利用する例は提供されていない。さらに、この文献は特に、重合性担体が、硬化性コポリマーのための硬化剤と反応してはいけないことを教示している。

【0009】

耐燃焼性は、熱可塑性物と熱可塑性エラストマーの多くの適用のために重要な特性である。例えば、耐燃焼性は、プレナムにおける伝達のための被膜ケーブル及び建築物のライザーに用いられる物質のために特に重要である。そのようなケーブル被膜における不十分な燃焼遅延特性を有する可塑性物質は、建物内の火の広がりにも寄与し得る。さらに火がケーブルジャケットと絶縁を通じて燃えるとき、その結果は、ワイヤ又は光ファイバの伝達能力の損失となり得る。

【0010】

従来、燃焼遅延熱可塑性物を提供するための数多くの試みがされてきた。典型的には、無機フィラーなどの添加物で熱可塑性物質を、所望の燃焼遅延度に達するまで、たくさん充填することが必要とされていた。しかしながら、この結果は、多くの量の添加物が通常、ベースの物理特性を減じることが予想されるために、いくつかの不利益をもたらす。

【0011】

ワイヤとケーブルジャケットにおいて、炎の拡散と煙発生を減少させるための別のアプローチは、フッ化ポリマーの使用である。これらは、他の物質の層と合わせて、コアの中の絶縁のための物質の選択における制限を最小化するための、炭の進行、ジャケットの保全性、及び空気透過性を制御するために用いられてきた。市販されているフッ素含有ポリマー物質は、コンダクターの主な絶縁皮膜として、及び金属導管を使用しないプレナムケーブルのためのジャケット材料として許容されてきた。しかしながらフッ化物質は、加工するためにいくらか困難である。また、一部のフッ素含有物質は比較的高い誘電率を有しており、それらを伝達メディアとして魅力の無いものにしている。

【0012】

さらに、フッ化ポリマーはハロゲン化物質である。フッ化ポリマーやポリ塩化ビニル (PVC) などのハロゲン化物質の使用に対して存在するいくつかの課題を克服する要望があった。これらの物質は、燃焼において望まれない程度の腐食を促進する。もしフッ化ポリマーが用いられるなら、フッ化水素は、熱の影響下で生成し、腐食を起こす。PVCでは、塩化水素が形成される。

【0013】

非ハロゲン化熱可塑性物への添加剤としてシリコーンの使用が、燃焼遅延特性を改善するために、提案されてきた。

【0014】

米国特許第4,387,176号においてFryeは、50乃至97重量%の熱可塑性物、1乃至40重量%の直鎖状シリコーン流体又はゴムなどのシリコーンベース、1乃至20重量%のステアリン酸マグネシウムなどの金属有機化合物、及び1乃至20重量%のMQ樹脂などのシリコーン樹脂からなる燃焼遅延熱可塑性組

成物を提案した。

【0015】

Cuiらは、Proc. Beijing Int. Symp. Exhib. Flame Retard, (1993)138-44頁において、アルミニウム三水和物 (ATH) で充填されたEPDMゴムにおけるシリコンオイルの使用について記載している。EPDMは、エチレン性、プロピレン性部分とエチリデンノルボルエンモノマーからなるターポリマーである。シリコンオイルはEPDMゴムと相溶せずに、EPDMに添加する前に、前もってオイルとATHを混合することを必要とする。DCPとして称されるが記載されていない架橋剤は、耐火性の改善のために重要であることが見出された。

【0016】

Smithらは、米国特許第5, 218, 027号で、5乃至60重量%のオレフィンコポリマー又はターポリマー（そのコポリマー又はターポリマーの3乃至20重量%がカルボン酸コモノマーである）、1乃至15重量%のポリオルガノシロキサン、10ないし85重量%のI族又はII族又はIII族の酸化金属水和物を含む燃焼遅延添加剤を含む、燃焼遅延組成物を記載している。Smithは、シリコンが、燃焼遅延添加剤の導入に寄与することを教示している。

【0017】

Romeneskoらは、米国特許第5, 391, 594号及び米国特許第5, 508, 323号において、樹脂をシリコンポリマー粉末で変性することにより、熱可塑性ポリオレフィン樹脂に燃焼遅延性を与える方法を開示している。熱可塑性樹脂は、好ましくは、ポリスチレン、高衝撃ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート又はポリ（フェニレンエーテル）から選択される。シリコンポリマー粉末は、1乃至1000ミクロンの平均粒子径と、本質的に100重量部のポリオルガノシロキサン流体又はゴム、10乃至150重量部のシリカファイラからなり、硬化剤については記載されていない。

【0018】

【発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段】

我々は、ポリオレフィン、一分子当たり少なくとも2のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン、及びケイ酸カルシウムを含み、ポリオルガノシロキサ

ンが、オルガノヒドリドケイ素化合物とヒドロシレーション触媒を用いて混合した後、硬化されて熱可塑性加硫ゴムを形成し、優れた耐火性を提供する組成物を見出した。特にそのような組成物は、40乃至88 kW/m²外部線束における燃焼により試験するときに、ポリオレフィン単独又はポリオレフィン、ポリオルガノシロキサン及びケイ酸カルシウムとの混合物（ここで、ポリオルガノシロキサンは混合の後硬化されない）と比較して、熱と煙の発生が著しく少なく、より丈夫なチャーを生成する。

【0019】

本発明は、熱可塑性加硫ゴムの製造方法であって、該方法は、

(I) (A) ポリオレフィン100重量部、

(B) 一分子当たり平均で少なくとも2のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン5乃至350重量部

(C) 一分子当たり平均で少なくとも2のケイ素に結合した水素基を含むオルガノヒドリドケイ素化合物

(D) ヒドロシレーション触媒

(E) 任意に、強化フィラー、及び

(F) 10乃至170重量部のケイ酸カルシウム、好ましくは、平均粒子径が2乃至30 μmであるウォラストナイト

を混合する工程と、

(II) 前記ポリオルガノシロキサン (B) を動的に硬化する工程を含む。

【0020】

本発明は、前記方法から得られる熱可塑性シリコン加硫ゴム (TP Si V) 組成物でもある。

【0021】

本発明は、熱可塑性加硫ゴムが前記方法から製造される熱可塑性加硫ゴム被膜を有する伝達メディアケーブルでもある。

【0022】

【発明の実施の形態】

成分(A)は、熱可塑性ポリオレフィン樹脂又はそのような樹脂の2以上の配合である。好ましくは熱可塑性ポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレン及びポリエチレンから選択される。本発明のTPSiV組成物は、組成物の合計重量に対して約16重量%乃至約84重量%の成分(A)を配合することができる。多くの熱可塑性加硫ゴムに適用するためには、組成物の全重量に対して25乃至50重量%の成分(A)を使用することが好ましい。

【0023】

好ましい熱可塑性ポリオレフィン樹脂は、オレフィンのホモポリマー、1つ以上のオレフィンの互いのインターポリマー、及び/又は1つ以上のオレフィンと約40モルパーセントの、オレフィンと共重合可能な1つ以上のモノマーとのインターポリマーから選択してもよい。適当なポリオレフィンの例は、特に、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブテン、ヘキセン、1,4-メチルペンテン-1、ペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、及びデセン-1のホモポリマーが含まれる。これらのポリオレフィンは、過酸化物、チーグラナッタ又はメタロセン触媒を用いて、周知の方法で調製することができる。2つ以上の上記オレフィンのインターポリマーも、成分(A)として用いることができ、それらは、例えば、ビニル又はジエン化合物と、又はオレフィンと共重合できる他の化合物と、共重合させることもできる。

【0024】

適当なインターポリマーの具体的な例は、エチレンベースのコポリマー、例えばエチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブテン-1コポリマー、エチレン-ヘキセン-1コポリマー、エチレン-オクテン-1コポリマー、エチレン-ブテン-1コポリマー、2つ以上の上記オレフィンとエチレンとのインターポリマーである。

【0025】

熱可塑性ポリオレフィンは、2つ以上の上記ホモポリマー又はインターポリマーの配合物でも良い。例えば、配合物は、上記システムの1つと、以下のものの1つ以上の均一の混合物でもよい：ポリプロピレン、高圧低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリブテン-1及び極性モノマー含有オレフィンコポリマ

一、例えばエチレン／アクリル酸コポリマー、エチレン／アクリル酸コポリマー、エチレン／メチルアクリレートコポリマー、エチレン／エチルアクリレートコポリマー、エチレン／ビニルアセテートコポリマー、エチレン／アクリル酸／エチルアクリレートターポリマー及びエチレン／アクリル酸／ビニルアセテートターポリマー。

【0026】

好ましいポリオレフィンは、ポリエチレン（PE）ポリマー、例えば低圧、実質的に直鎖状のエチレンホモポリマーおよび3乃至10の炭素原子を有する α オレフィンとエチレンとのインターポリマーであり、このインターポリマーは、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）として、この分野で知られている。好ましくはこれらのシステムは、約0.85乃至0.97 g/cc、より好ましくは約0.875乃至0.930 g/ccの密度を有し、重量平均分子量は約60,000乃至約1,000,000である。

【0027】

他の好ましいポリオレフィンは、ポリプロピレン（PP）樹脂を含み、アタクチック、シンジオタクチック又はイソタクチックPPを含む。これらは、典型的には、プロピレンのホモポリマー、又はプロピレンと少量のエチレンとのインターポリマーである。そのようなPPシステムは、プロピレン単位とランダム重合したエチレンを有していても良く、多くのエチレン単位が結合してブロックコポリマーを形成していても良い。

【0028】

上記ポリマーとインターポリマーは当業者に周知であり、さらなる記載は不必要であると思われる。

【0029】

ポリオルガノシロキサン（B）は、分子内に2乃至20炭素原子を有し、少なくとも2の、アルケニル基を含む高粘稠性（ゴム）ポリマー又はコポリマーである。アルケニル基は特に、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、又はデセニルが例示される。アルケニル官能基の位置は、重要ではなく、分子鎖末端に、分子鎖の非末端位置に、又は両方の位置に、結合することができる。

好ましくは、アルケニル基はビニル又はヘキセニルであり、この基は0.001乃至3重量%、好ましくは0.01乃至1重量%でポリオルガノシロキサングムに存在する。

【0030】

成分(B)中の残りの(すなわち非アルケニル)ケイ素に結合した基は、独立して、脂肪族不飽和を含まない炭化水素、又はハロゲン化炭化水素基から選択される。これらは具体的には、1乃至20の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、及びヘキシル；シクロアルキル基、例えばシクロヘキシル及びシクロヘプチル；6乃至12炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル、トリル及びキシリル；7乃至20炭素原子を有するアラルキル基、例えばベンジル及びフェネチル；及び1乃至20の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基、例えば、3,3,3-トリフルオリプロピル及びクロロメチルが例示される。もちろんこれらの基は、成分(B)が、室温未満のガラス温度(又は融点)を有し、したがってゴムがエラストマーであるように選択されることが理解されるであろう。メチルは、成分(B)中の非不飽和ケイ素に結合した有機基の好ましくは少なくとも85、より好ましくは少なくとも90モルパーセントを構成する。

【0031】

こうして、ポリジオルガノシロキサン(B)は、そのような有機基を含むホモポリマー、コポリマー、又はターポリマーとすることができる。例としては、特に、ジメチルシロキシ単位とフェニルメチルシロキシ単位；ジメチルシロキシ単位とジフェニルシロキシ単位；及びジメチルシロキシ単位、ジフェニルシロキシ単位及びフェニルメチルシロキシ単位を含むゴムが含まれる。分子構造は重要ではなく、直鎖状、部分的に分枝された直鎖状が例示されるが、直線状構造が好ましい。

【0032】

ポリオルガノシロキサン(B)の具体的な例示は、トリメチルシロキシ-末端ブロック化ジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー；トリメチルシロキシ-末端ブロック化メチルフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン-

メチルビニルシロキサンコポリマー；ジメチルビニルシロキシ－末端ブロック化ポリジメチルシロキサン；ジメチルビニルシロキシ－末端ブロック化ジメチルシロキサン－メチルビニルシロキサンコポリマー；ジメチルビニルシロキシ－末端ブロック化ポリフェニルメチルシロキサン；ジメチルビニルシロキシ－末端ブロック化メチルフェニルシロキサン－ジメチルシロキサン－メチルビニルシロキサンコポリマー；及び少なくとも1の末端基がヒドロキシジメチルシロキシである類似のコポリマー、を含む。低温での適用のための好ましいシステムは、フェニルメチルシロキサン－ジメチルシロキサン－メチルビニルシロキサンコポリマーとジフェニルシロキサン－ジメチルシロキサン－メチルビニルシロキサンコポリマーを含み、特にジメチルシロキサン単位のモル含有量が約93%のものである。

【0033】

成分(B)は、2つ以上のポリオルガノシロキサンの組み合わせからなることもできる。より好ましくは、成分(B)は、分子の各末端がビニル基で末端処理されているポリジメチルシロキサンホモポリマー、又はそのようなホモポリマーで少なくとも1のビニル基をその主鎖に沿って有するものである。

【0034】

本発明の目的のために、ポリオルガノシロキサンゴムの分子量が、American Society for Testing and Materials(ASTM) 926で測定したときに、少なくとも約30のウィリアム可塑性を与えるために十分であることが好ましい。可塑性は、ここでは、容量 2 cm^3 、高さ約10mmの円筒型試験試料の、49ニュートンの圧縮負荷を3分間25℃で行なったときの厚さをミリメートル $\times 100$ で表したものとして定義される。成分(B)の可塑性の絶対的な上限はないが、従来の混合装置の加工性を実用的に考慮すると、一般的にこの値は制限される。好ましくは、可塑性は、約100乃至200であるべきであり、もっとも好ましくは約120乃至185であるべきである。

【0035】

高粘稠性の不飽和基含有ポリオルガノシロキサンの調製方法は周知であり、詳しい説明はこの明細書では必要でない。例えば、アルケニル官能性ポリマーを

調製するための典型的な方法は、類似アルケニル官能種の存在において、環状及び／又は直鎖状ポリオルガノシロキサン塩基触媒された平衡を含む。

【0036】

オルガノヒドリドケイ素化合物 (C) は、本組成物のポリオルガノシロキサン (B) の架橋剤 (硬化剤) であり、各分子に少なくとも2の、ケイ素に結合した水素原子を含むが、少なくとも約0.2重量%、好ましくは0.2乃至2重量%、最も好ましくは0.5乃至1.7重量%の水素を有する、ケイ素化合物である。ケイ素原子の残りの結合価は、二価酸素原子により、又は1乃至20の炭素原子を含む一価の炭化水素基により満足される。一価炭化水素基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、tert-ブチル、及びヘキシルなどのアルキル；シクロヘキシル等のシクロアルキル；フェニル、トリルなどのアリールであることができる。当業者は、もしポリオルガノシロキサン (B) が硬化されるものであるならば (すなわち、これらの官能基の合計が平均で4を超えなければならない)、成分 (B) 又は成分 (C) のいずれかが、又は両方が、2を超える官能基を有していなければならないことを理解するであろう。成分 (C) のケイ素に結合した水素の位置は、重要ではなく、分子鎖末端に、分子鎖の非末端位置に、又は両方の位置に、結合することができる。成分 (C) のケイ素に結合した有機基は、成分 (B) に関する上記のあらゆる炭化水素又はハロゲン化炭化水素基から、その好ましい例も含めて、独立して選択される。成分 (C) の分子構造は重要ではなく、直鎖状、部分的に分枝された直鎖状、分枝状、環状及び網状構造が例示されるが、直線状ポリマー又はコポリマーが好ましい。

【0037】

成分 (C) は、低分子シロキサン、例えば $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ ；トリメチルシロキシー末端ブロック化ポリヒドリドメチルシロキサン；
トリメチルシロキシー末端ブロック化ジメチルシロキサン-メチルヒドリドシロキサンコポリマー；
ジメチルヒドリドシロキシー末端ブロック化ポリジメチルシロキサン；
ジメチルハイドロジェンシロキシー末端ブロック化ポリメチルハイドロジェンシロキサン；

ジメチルヒドリドシロキシー末端ブロック化ジメチルシロキサン—メチルヒドリドシロキサンコポリマー；環状ポリメチルハイドロジェンシロキサン；環状ジメチルシロキサン—メチルヒドリドシロキサンコポリマー；テトラキス（ジメチルハイドロジェンシロキシ）シラン； $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなるシリコーン樹脂；及び $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなるシリコーン樹脂（ここでMeとPhは以下、メチルとフェニルを各々表す）である。

【0038】

特に好ましいオルガノヒドリドケイ素化合物は、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 又は $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位末端の RHSiO 単位（ここでRは独立して1乃至20の炭素原子を有するアルキル基、フェニル又はトリフルオロプロピルから選択され、好ましくはメチルである）を有するポリマー又はコポリマーである。成分（C）の粘度が、25℃で約0.5乃至1,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは2乃至500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることも好ましい。さらにこの成分は、好ましくは0.5乃至1.7重量パーセントの、ケイ素に結合した水素を含む。成分（C）が、本質的にメチルヒドリドシロキサン単位からなるポリマー又は本質的にジメチルシロキサン単位とメチルヒドリドシロキサン単位からなるコポリマーから選択され、0.5乃至1.7重量パーセントのケイ素に結合した水素を含み、かつ25℃で2乃至50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘度であることは非常に好ましい。そのような非常に好ましいシステムは、トリメチルシロキシ又はジメチルヒドリドシロキシ基から選択される末端基を有するであろう。

【0039】

成分（C）は、2つ以上の上記システムの組み合わせを含むこともできる。オルガノヒドリドケイ素成分（C）は、成分（B）中のSi—アルケニルに対するその中のSiH分子比が、1を超え、好ましくは約50未満、より好ましくは3乃至20、最も好ましくは6乃至12となるようなレベルで用いられる。

【0040】

ヒドロシレーション触媒（D）は、本組成物中のポリオルガノシロキサン（B

)の硬化を促進する触媒である。このヒドロシレーション触媒は、白金触媒、例えばプラチナブラック、シリカで支持された白金、炭素で支持された白金、塩化第二白金酸、塩化第二白金酸のアルコール溶液、白金／オレフィン錯体、白金／アルケニルシロキサン錯体、白金／ペータージケトン錯体、白金／ホスフィン錯体など；ロジウム触媒、例えば塩化ロジウム及び塩化ロジウム／ジ(n-ブチル)スルフィド錯体など；及びパラジウム触媒、例えば炭素上のパラジウム、塩化パラジウムなどで例示される。成分(D)は、好ましくは白金ベース触媒、例えば塩化第二白金酸；二塩化白金；四塩化白金；塩化第二白金酸と、Willingによる米国特許第5,419,593号に従って調製されたジメチルビニルシロキシ末端ブロック化ポリジメチルシロキサンで希釈されたジビニルテトラメチルジシロキサンとの反応により作られた白金錯体触媒；及び塩化第一白金と、Brownらによる米国特許第5,175,325号に従って調製されたジビニルテトラメチルジシロキサンとの中和化錯体であり、これらの特許は、参照としてここに取り込まれる。最も好ましくは、触媒(D)は塩化第一白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの中和化錯体である。

【0041】

成分(D)は、成分(B)と(C)の反応を促進し、それによりポリオルガノシロキサンを硬化するために十分な触媒量で本組成物に添加される。例えば触媒は典型的には、熱可塑性エラストマー組成物の全重量に対して約0.1乃至500ppm、好ましくは0.25乃至500ppmの金属原子を提供するように添加される。

【0042】

成分(E)は任意の強化シリカフィラーであり、ポリジオルガノシロキサンを強化することが知られているいかなるシリカフィラーでもよく、好ましくは、細かく分割されたヒュームド沈澱形態のシリカ、及び比表面積が少なくとも約50m²/g、好ましくは150乃至400m²/gであるシリカエーロゲルから選択される。フィラーは、最初にそれをポリオルガノシロキサンと混合してオルガノシロキサンベースを形成することにより添加される。任意の強化シリカフィラーは典型的には、オルガノシロキサンベースの約1乃至65重量%、好ましくはベ

ースの10乃至65重量%の範囲で添加される。

【0043】

強化シリカフィラーは、シリコンゴムの分野で典型的に行われているように、表面を疎水性となるように処理することができる。これは、強化シリカフィラーを、シラノール基又はシラノール基の加水分解可能な前駆体を含む液体オルガノケイ素化合物と反応させることにより達成することができる。フィラー処理剤として用いることができる化合物は、低分子量液体ヒドロキシ-又はアルコキシ-末端化ポリジオルガノシロキサンなどの成分を含み、これは α 、 ω -シランジオール、ヘキサオルガノジシロキサン、シクロジメチルシロキサン及びヘキサオルガノジシラザンを含む。

【0044】

成分(F)は、ケイ酸カルシウム、好ましくは粒子径が2乃至30 μm のウォラストナイトである。ウォラストナイトは採掘された形態の、針状形態(すなわち針のような形状)を有するケイ酸カルシウム(CaSiO_3)である。典型的には、この鉱物は3:1以上のアスペクト比(長さ:径)を有する。ウォラストナイトは、約5乃至15 μm の数平均粒子径と約15:1を超えた平均アスペクト比を有することが好ましい。ウォラストナイトは、チャー形成が良好な保全性と硬度を有するために、他の形状と形態のケイ酸カルシウムより、好ましい。高い熱線束にさらされたときの良好なチャー形成は、燃焼拡大を防止し、伝達メディアの通信能を保持するためのケーブルジャケットへの適用に特に重要である。好ましいウォラストナイトは、NYCO(商標)Minerals社、Willsboro、N.Y.により供給される。ケイ酸カルシウムは、成分(A)の100重量部に対して、約10乃至170重量部の比率で添加される。よりよいチャー構造は、ケイ酸カルシウムが、全体の調製物の25重量%を超えて添加されるとき、燃焼で形成される。有用なケイ酸カルシウムの上限は、非硬化及び硬化組成物に望まれる特性に依存するであろう。一般的に、全調製物の約60重量%を超えて存在するケイ酸カルシウムは、硬すぎてそのために加工が困難である非硬化組成物をもたらす。

【0045】

上記の主成分 (A) から (F) に加えて、少量 (すなわち全組成物の 50 重量 % 未満) の任意の添加物を、本発明の TP Si V 組成物に導入することができる。この任意の添加物は、以下により例示することができるが、これにより制限されるものではない：拡張フィラー、例えば、水晶、炭酸カルシウム、及び珪藻土；顔料、例えば、酸化鉄及び酸化チタン、導電性フィラー、例えば、カーボンブラック及び細かく分割された金属、熱安定剤、例えば、セリックオキシド水和物、及びより伝統的な燃焼及び煙遅延剤例えばハロゲン化炭化水素、アルミニウム三水和物、水酸化マグネシウム及びオルガノリン酸化合物。これらの添加剤は典型的には最終的な TP Si V 組成物に動的硬化の後に添加されるが、それらは、動的加硫機構を妨げない限り調製のいかなるときにも添加されることもできる。

【0046】

本発明の方法によれば、熱可塑性エラストマーは、好ましくは、ポリオルガノシロキサン (B) とケイ酸カルシウム (F) を、任意に成分 (E) を、熱可塑性物 (A) 中に、よく分散し、成分 (C) と成分 (D) を用いてポリオルガノシロキサンを動的に加硫することにより調製される。混合は、樹脂中に、均一に組成物を分散させることが可能ないかなる装置でも行われ、例えば密閉式混合機又は 2 スクリュー押し出し機であり、後者は、温度が、樹脂を損なわないような良好な混合に合わせた実用的に低く保持されることが好ましい商業的調製物のために好ましい。混合の順序は重要ではなく、例えば成分 (B) (C) (E) 及び (F) を別個に導入して、動的加硫が開始する前に熱可塑性ポリオレフィンと混合することができる。成分 (B) (C) 及び (E) は、触媒 (D) が添加されて動的加硫が開始する前に、熱可塑性物 (A) 中によく分散されるべきである。成分 (F) は、架橋の開始の前又は後に添加することができる。最適な温度、混合の回数、混合操作の他の条件は、特定の樹脂と考慮された他の成分に依存し、これらは当業者による日常的な実験で決定することができる。

【0047】

好ましい混合方法において、成分 (B) と (E) を含むオルガノシロキサンベースは、溶融した熱可塑性ポリオレフィン樹脂 (A) と、密閉式混合機中で、融点を越えた温度から、融点を約 100℃ 越えた温度までに制御された温度で約 2

乃至10分間混入される。例えば、この範囲はPP及びPEについては各々の樹脂の融点から200℃までである。硬化剤(C)と触媒(D)をついで添加し、ついでケイ酸カルシウム(F)を添加する。混合を継続させながら、シリコーンゴムが、再び安定な状態の溶融粘度に戻るまで十分な時間、典型的には1乃至30分間、動的に加硫される。

【0048】

上記方法により調製される熱可塑性シリコーン加硫ゴムは、ついで従来の方法、例えば押し出し、真空成形、射出成型、ブロー成型、または圧縮成型により加工してプラスチック部品を作製することができる。さらに、これらの組成物は、機械的特性をほとんどあるいは全く損なわずに再加工(リサイクル)することができる。

【0049】

本発明の新規熱可塑性シリコーン加硫ゴムは、例えば、ワイヤ、及びケーブル設置、シーリング、自動車、及び器具の部品、ベルト及びホース、建築シール、ボトル封止材、一般的なゴムの適用に用いることができる。

【0050】

本発明の方法で形成される物質は、非常に優れた燃焼耐性を有している。好ましい実施例において、それらは硬いチャーを形成し、クラックの形成がわずか又は全くなく、ASTM E1354に基づき、円錐熱量計中で 40 kW/m^2 で試験されたピークの熱放出が 180 kW/m^2 未満である。 88 kW/m^2 までのより高い熱線束で試験したとき、この発明の方法で形成される物質は、良好なチャーを持ち続け、ピーク熱放出率は 460 kW/m^2 未満である。試験において、円錐試料の底部の物質は、試験により比較的影響を受けない。

【0051】

本発明の伝達メディアケーブルは、ワイヤ又はファイバーの絶縁として、又はジャケットカバーとして、熱可塑性シリコーン加硫ゴムを用いて作製される。熱可塑性シリコーン加硫ゴムの被覆に用いられる方法は、重要ではない。スクリータイプ押出し機を用いた典型的な被覆が行われる。

【0052】

【実施例】

プレナムケーブルジャケット又は絶縁としての使用を適当であるとされるために、物質は厳しい燃焼試験を受けなければならない。米国では、主なテストは、Steinerトンネルテストとして知られるUL 910であり、合格するのが非常に困難であり、ワイヤに沿った燃焼拡散、ピーク煙消失及び煙全量を測定するもので、すべてメタン燃焼により発生される熱線束 87.9 kW/m^2 で行われる。英国において、重要な試験はBritish Standard 6387であり、電気通信を測定する間ワイヤに衝突する 400 乃至 940°C の範囲のバーナーを有する試験である。これら両方のテストにおいて、チャー形成とチャーの硬度が結果に影響する。

【0053】

UL 910テストとBS 6387の両方は困難であり、実施するのが高価であり、多くの量のケーブルと被膜物質を必要とする。さらに、それらは環境に適応させる特定の試験施設を必要とする。これは多くの試料を試験することを困難にする。火災研究の分野では、産物の熱放出率が、火災の状況における災害を予想する最も重要な特性であることが、理解される。その理由は火の強度を制御するからである。今では、火災テストは、完全なスケールの火災に関連した円錐熱量計から得ることが、確立されている。例えば、Marcelo M Hirschler, "Comparison of Large and Small-scale Heat Release Tests with Electrical Cables" Fire and Materials 18巻、61-87頁 (1994) 参照。これらの研究は、88キロワットの熱線束で稼動する、熱放出率を測定する円錐熱量計装置が、プレナムケーブル被膜の適性について、物質をスクリーニングするために有用な試験であることを示唆している。

【0054】

以下の実施例で、熱放出率は、円錐熱量計で測定した。円錐熱量計では、コンカル電気バーナーが試料の上に置かれ、試料に向けて所定の熱線束を放射する。スパーク点火器が試料表面の上に置かれ、試料から蒸発される揮発性ガスを点火するために用いられる。揮発物が点火するとき、点火の時間を記録し、スパーク点火器をのスイッチを切る。時間の関数としての煙管の酸素濃度を、熱放出率を

決定するために測定する。これは、多くのプラスチックについて、燃焼における消費される酸素の単位量あたり、一定量の熱が放出されるという原理に基づく。この熱量計は酸素消費熱量計、ASTM E 1354である。酸素濃度は、経時的に熱出力よりもより容易に決定されるので、酸素消費熱量計は、物質の熱放出率の測定の容易な方法を提供する。

【0055】

材料

以下の材料を以下の実施例に用いた。

ポリオレフィン

LLDPE—Engage 8401直鎖低密度ポリエチレン、0.87 g/ccの密度と、5の溶融流動指数(MFI)を有する。DuPont Dow Elastomers L.L.C Wilmington DE

PP—Amoco 4018ポリプロピレンホモポリマー、0.906 g/ccの密度と、13.5の溶融流動指数(MFI)を有する。Amoco Chemical Company, Chicago, IL

ポリオルガノシロキサン

PDMS₁ ジメチルビニルシロキシ末端化ジメチルメチルビニルシロキサンコポリマーゴム、140乃至165のウィリアムス可塑性を有する

【0056】

オルガノシロキサンベース

最初に、シリカ、ポリオルガノシロキサン及びベース1とベース2の可塑性剤を含むベースを作製することにより、任意のシリカが添加された。ベース3は、シリカ、可塑性剤及びオルガノシランを反応させ、ついでこれらをポリオルガノシロキサンに添加することにより作製された。

ベース1—26%のアモルファスシリカ；68%の、ウィリアムス可塑性度が140乃至165のジメチルビニルシロキシ末端化ジメチルメチルビニルシロキサンコポリマーゴム；5%のヒドロキシ末端化ポリジメチルシロキサン

ベース2—18%のアモルファスシリカ；74%の、ウィリアムス可塑性度が140乃至165のジメチルビニルシロキシ末端化ジメチルメチルビニルシロキサ

ンコポリマーゴム；5%のヒドロキシ末端化ポリジメチルシロキサン

ベース3-シリカ、ヒドロキシ末端化ポリジメチルシロキサン、及びメタクリロキシプロピルトリメトキシシランの反応産物48%；52%の、ウィリアム可塑度が140乃至165のジメチルビニルシロキシ末端化ジメチル-メチルビニルシロキサンコポリマー。これは、上述の米国特許第5,391,594及び米国特許第5,508,323号に記載されているシリコン粉末調製物である。

【0057】

オルガノヒドリドケイ素化合物

架橋剤-トリメチルシロキシ末端化ジメチル、メチル水素、25℃での約30 mPa・sの粘度と、10,000重量ppmの、ケイ素に結合したHを有する。

【0058】

ヒドロシレーション触媒

触媒(0.49乃至0.55重量%の白金を含む) 1.5%の、ジメチルビニル末端化ポリジメチルシロキサンの担体中の、白金の1,3-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジロキサン錯体

【0059】

ケイ酸カルシウム

ケイ酸カルシウム 1-Nyad G Special, Nyco Minerals, Willsboro NY

ケイ酸カルシウム 2-World Minerals Inc. Lompoc, CAからのCelite C

【0060】

試料の調製

本発明の、及び比較例の、熱可塑性シリコン加硫ゴムの調製は、ローラーブレードを備えた300 ml Haake密閉式混合機で行った。実施例の温度は150℃乃至170℃及び60 RPM'sであった。すべての架橋された実施例において、4.2 gmの架橋剤と6滴(約0.5 gm)の触媒を添加した。典型的な方法において、熱可塑性ポリオレフィンを、前もって加熱したミキサーに添加し、約2-3分間溶融した。ポリジオルガノシロキサンゴム(又はシリコンベース)を添加し、2-10分間混合して、架橋剤と触媒を加え、混合を継続して、シリコン成分を動的加硫させた。これに代えて、ベースを最初に添加し、それに

樹脂を、架橋剤と触媒の添加前に混合した。架橋剤と触媒の添加の後の混合時間は12-20分間であった。全プロセスにわたって、N₂の安定した蒸気を、Hakkeボールミキサーの頂点に放射して、酸素分解を最小化する。

【0061】

上記手順に従って与えられた熱可塑性シリコン加硫ゴムを調製した後、組成物を、約5-10分間、指定された温度で圧縮成型し、加圧冷却して、厚さ約1-2 mmのスラブを得た。スラブは、少なくとも16時間、室温で保存し、ついで、テスト長さ25, 4 mm、テスト幅3. 2 mmを有するASTMダイを用いてダンベル状に切断した。3つのそのような試料を、テスト速度50 mm/分でSintech (登録商標) 機 (MTSシステム社、Research Triangle Park, NC) を用いたASTM D412と同様の方法によりテストした。引張と伸長率の平均値を各々3つのバーについて計算した。

【0062】

上記と同様に、100×100 mmスラブを、最初に、約6. 5 mm厚の大きなスラブを作製することにより、調製した。このスラブをついで100×100 mmに切断した。これらのスラブをASTM1354円錐熱量計分析に用いた。円錐テストで用いられる固定具は、試料の各端に約2 mmの小さな重なりを有する金属ハウジングを有していた。径1 mm、長さ100 mmの2つの小さなワイヤロッドを用いて試料を金属ハウジング内の位置にささえて、外的熱線束ストレス下で試料の上昇を最小化した。

【0063】

デュロメーターを、ショアA (ソフト) 又はショアD (ハード) テスト装置で測定した (Shore Instrument & Mfg. ニューヨーク、NY)。

【0064】

【実施例】

実施例1

いくつかの調製物の試料を、40 kW/m²での円錐熱量計での燃焼によりスクリーニングした。最小煙数での最低ピークHRRとピークHRRでの最長時間に基づき、試料を評価し、形成されるチャーを観察した。

調製物と結果を表1に記す。すべての部 (pts) とパーセントは重量で表される。試料1-4、1-12、1-14、1-15及び1-18は本発明の組成物を表す。

【0065】

【表1】

40kW/m²における物質の比較

試料参照	調製物	ピーク／ピーク 煙 HRR (秒)	記述的結果
1-1	100%LLDPE (架橋剤又は触媒なし)	266kW/m ² (192sec) ピーク煙＝ 6.9	チャーなし、 完全に燃焼
1-2	60gmLLDPE/140gmPDMS1 (架橋 剤、触媒)	505kW/m ² (288sec) ピーク煙＝13	シリカチャーで完全 に燃焼するが硬くない材料
1-3	60gmLLDPE/140gmBASE1 (架橋 剤、触媒)	145kW/m ² (577sec) ピーク煙＝2	収縮とクラック、表 面で多くのシリカー 硬い
1-4	60gmLLDPE/46.8gmPDMS1 93.2gm ケイ酸カルシウム1 (架橋剤、 触媒)	134kW/m ² (616sec) ピーク煙＝ 0.9	非常に硬いチャー、 底までクラックなし、 試料は完全にその まま
1-5	100%PP (架橋剤又は触媒なし)	1882kW/m ² (140sec) ピーク煙＝ 4.8	チャーなし 完全に燃焼
1-6	95%PP/5%ベース3 (架橋剤又は 触媒なし)	1069kW/m ² (128sec) ピーク煙＝ 5.0	綿毛状のチャー
1-7	95%PP/5%の、100pt.ベース3、 40pt. ケイ酸カルシウム1 からの添 加剤 (架橋剤又は触媒なし)	1087kW/m ² (133sec) ピーク煙＝ 4.9	綿毛状のチャー

(以下に続く)

(表1の続き)

1-8	95%PP/5%の、100pt. ベース3、80pt. ケイ酸カルシウム1からなる添加剤（架橋剤又は触媒なし）	1057kW/m ² (149sec) ピーク煙=4.5	もろいが、より保水性、全体のチャーが動かせるが容易に崩れる
1-9	95%PP/5%の、100pt. ベース3、60pt. PDMS1、40gm ケイ酸カルシウム1からなる添加剤（架橋剤又は触媒なし）	1024kW/m ² (141sec) ピーク煙=4.5	もろいが、より保水性、全体のチャーが動かせるが容易に崩れる
1-10	95%PP/5%の、100gm ベース3、80gm ケイ酸カルシウム1からなる添加剤（架橋剤又は触媒なし）	1069kW/m ² (135sec) ピーク煙=5.0	チャーはより硬く、試料1-9より良好。アルミニウムトレイに付着。
1-11	95%PP/5%の、100pt. ベース3、90pt. PDMS1、10pts. ケイ酸カルシウム1からなる添加剤（架橋剤又は触媒なし）	1091kW/m ² (143sec) ピーク煙=4.9	燃焼で重量損失が多く、試料1-8よりチャーが少ない。
1-12	60gm PP、46.7gm PDMS 1、93.3gm ケイ酸カルシウム1、架橋剤、触媒	179kW/m ² (300sec) ピーク煙=2.3	頂点、白くクリーム化、容易に崩れない、底、白く、崩れず、硬く、ゴムでない
1-13	106gm LLDPE、93.3gm. ケイ酸カルシウム1	269kW/m ² (571sec) ピーク煙=1.8	HRRは2つのピークがあり、チャーは非常に綿毛状で、構造体でない。すべてのPEが燃焼し、チャーは粉末であった。

(以下に続く)

表 1 続き			
1-14	60gm LLDPE、73gm PDMS 1、 67gm ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、 触媒	158kW/m ² (215sec) ピーク煙＝ 120.	クラックなし、頂点に 多くのシリカ、白く硬 いセラミック性； 底、白く、燃焼せず； 硬くゴム状でなくク ラックなし
1-15	60gm LLDPE、90gm PDMS 1、 50gm ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、 触媒	169kW/m ² (589sec) ピーク煙＝ 2.8	試料が若干収縮。硬い チャー、底まで少しク ラック、それらの4－ 5。 底 変色あるが燃焼の 徴候なし
1-16	60gm LLDPE、120gm PDMS 1、 20gm ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、 触媒	184kW/m ² (428sec) ピーク煙＝ 4.6	チャーは容易に崩れ、 構造の徴候はないが、 いくつかは容易に崩 れる
1-17	60gm LLDPE／90gm BASE 2、 50gm ケイ酸カルシウム 2、架橋剤、 触媒	224kW/m ² (427sec)	チャーは硬いが取り 扱いで崩れる
1-18	60gm LLDPE／90gm PDMS 1、 50gm ケイ酸カルシウム 2、架橋剤、 触媒	227kW/m ² (121sec)	非常に硬いチャー、底 までクラックなし、試 料は全くそのまま

【0066】

実施例 2

成分 (A) から (F) の添加の順序を変えて、いくつかの試料を作製し、PDMS 1 とベース 2 の使用を比較した。試料は、回転翼を備えた 300 ml Haake 密閉式混合機で調製した。これらの試料は、40 kW/m² で円錐熱量計において試験した。結果を表 2 に示す。物質の物理特性を表 2 a に示す。試料 1－5 は、物理特性とチャーの性質に基づき、押し出し機でのスケールアップのために選択した。

【0067】

【表 2】

40kW/m²で比較した添加の順序

試料参照	すべての試料における調製物 架橋剤及び触媒	ピーク／ピーク 煙 HRR (秒)	記述的結果
2-1 添加の順序 PDMS 1、LLDPE、ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、触媒	(30/70) 60gm LLDPE/90gm PDMS 1 50gm ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、触媒	138kW/m ² (147sec) ピーク煙=NA	チャー—硬い— 底までクラック なし、良好な試料
2-2 添加の順序 PDMS 1、ケイ酸カルシウム 1、LLDPE、架橋剤、触媒	(30/70) 60gm LLDPE/90gm PDMS 1 50gm ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、触媒	153kW/m ² (174sec) ピーク煙=NA	チャー—硬い— しかしシステム は底までクラック、 しかし底は黒でなく変色。 添加順序の他の実施例はよくない
2-3 添加の順序 ベース 2、LLDPE、ケイ酸カルシウム 1、LLDPE、架橋剤、触媒	(30/70) 60gm LLDPE/90gm ベース 2 50gm ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、触媒	160kW/m ² (609sec) ピーク煙=NA	チャー—硬い— 大きなクラックなし、 しかし小さなヘアラインクラック； 底は変色、全く燃焼せず、 良好な試料
2-4 添加の順序 ベース 1、ケイ酸カルシウム 1、LLDPE、架橋剤、触媒	(30/70) 60gm LLDPE/90gm ベース 2 50gm ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、触媒	155kW/m ² (676sec) ピーク煙=NA	2-3 と同様
2-5 添加の順序 ベース 2、LLDPE、架橋剤、触媒、ケイ酸カルシウム 1	(30/70) 60gm LLDPE/90gm ベース 2 50gm ケイ酸カルシウム 1、架橋剤、触媒	175kW/m ² (720sec) ピーク煙=NA	硬いチャー、底までクラックなし、 底がかかるく変色、 収縮無し、非常に 良好な試料

【0068】

【表2a】

物理的特性

試料	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
引張 (psi)	611	673	1040	1319	1147
伸長 (%)	222	260	330	468	340
デュロA	83	83	88	86	89
デュロD	23	25	30	30	32

【0069】

実施例3

試料2-5を、40mm押し出し機でのスケールアップの候補として選択した。トリアル1物質を、上記2-5と同様に作製した。トリアル2を、調製物感度のための顧客によりトリアル1と配合するための候補として行った。押し出し機でスケールアップされた調製物を表3に挙げる。異なる熱線束率での試料からの結果についての試験は表4である。

10胴加工セクションを備えたZSK40mm押し出し機 (Krupp Werner & Pfleriderer, Ramsey NJ) を、上記調製物のスケールアップのために用いた。プラスチックペレットを胴部1にロードし、胴部2でスパーサーにおいて時速0.24kgの速度で架橋剤放射を行い、胴部3において、Bonnot押し出し機ポンプ (Bonnot Co. Uniontown, Ohio44685) を用いて、BASE2を射出した。25℃1000mPa・sの粘度を有する、9重量部のポリジメチルシロキサン、1重量部の触媒への混合物を、胴部5の後、スパーサーで、1時間当たり0.24kgの速度で、放射した。ケイ酸カルシウム1を胴部7で、サイドフィーダーBrabender ZSB-40 (CW Brabender, South Hackensack NJ) を用いて放射した。ゾーン1は加熱しなかったが、ゾーン2-10は、電気で160℃に加熱し水を用いて冷却し温度を制御した。正確な胴部位置を、押し出し機の長さと同径により測定する。

【0070】

ケイ酸カルシウムの、ベース2を含むTPSiV調製物への添加は、円錐熱量計、ASTM1354により測定した改善された燃焼特性を与えた。試験によって比較的影響を受けずに円錐試料の底が残ることから、ワイヤは、BS6387に従って

て電気通信を維持するであろうことが期待される。

【0071】

【表3】

触媒と架橋剤を入れて押し出し機でスケールアップした調製物

	試料 2-5 %	トライアル 1 kg/hr %	トライアル 2 kg/hr %	トライアル 1 と 2 の 材 料 の 50/50 配合
LLDPE	30	19.04 45.5	8.46 30.5	38%
ベース2	45	12.2 29.2	12.2 44.1	36.6%
ケイ酸カルシウム1	25	10.6 25.3	7.05 25.1	25.2%

【0072】

【表4】

スケールアップで作製された調製物の結果

試料参照	円錐 フラックス	ピーク/ ピーク煙 HRR (秒)	記述的結果
4-1 トライアル1物質	60kW /m2	272kW/m ² (299sec) ピーク煙=3.0	硬いチャー。若干バフ。頂点のチャーは除去でき、上にカル、バフしている。底は褐色に変色し、角がよりクラック。若干収縮した良好なチャー。
4-2 トライアル2物質	60kW /m2	362kW/m ² (349sec) ピーク煙=2.9	硬いチャー。頂点にクラックなし。非常に小さいクラックが少し底にある。試料は折れていない。底面が褐色。
4-3 トライアル1と2 物質の 50/50 配合	60kW /m2	346kW/m ² (308sec) ピーク煙=2.8	硬いチャー。若干バフ。若干収縮。底は軽く褐色に変色-2つの小さなクラック、良好な試料。
4-4 トライアル1物質	75kW /m2	327kW/m ² (268sec) ピーク煙=3.2	硬いチャー。除去でき硬い-底は褐色に変色。1の大きなクラックと4又は5の小さなクラック。角は脆いが高フラックスのためと考えられる。
4-5 トライアル2物質	75kW /m2	365kW/m ² (283sec) ピーク煙=3.3	硬いチャー、少し収縮。底は若干崩れ、白色に変色。
4-6 トライアル1と2 物質の 50/50 配合	75kW /m2	331kW/m ² (280sec) ピーク煙=3.2	硬いチャー、若干バフ。底は褐色に変色。角に近くに1のクラックあるが、他は非常に小さなクラックのみ。
4-7 トライアル1物質	88kW /m2	326kW/m ² (224sec) ピーク煙=3.9	除去できるチャー、硬いが、除去できる部分は落ちる。底まで大きなクラック、褐色から黒色に変色。
4-8 トライアル2物質	88kW /m2	453kW/m ² (289sec) ピーク煙=3.9	硬いチャー、底が褐色に変色。角の近くに1の大きなクラックあるが、他にはない。良好な試料。
4-9 トライアル1と2 物質の 50/50 配合	88kW /m2	252kW/m ² (260sec) ピーク煙=3.8	硬いチャー、ワイヤにクラック、底は褐色から暗褐色に変色。他に小さなクラック。エッジ効果もあり。

【手続補正書】

【提出日】平成13年11月22日(2001.11.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 100重量部の熱可塑性ポリオレフィン樹脂、
(B) 5乃至350重量部の、一分子当たり平均で少なくとも2のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン、
(C) 一分子当たり平均で少なくとも2の、ケイ素に結合した水素基を含むオルガノヒドリドケイ素化合物、
(D) ヒドロシレーション触媒、及び
(F) 10乃至170重量部のケイ酸カルシウム
を含み、ポリオルガノシロキサン(B)が、成分(C)と(D)の添加により、組成物内で、動的に硬化されるものである、熱可塑性シリコーン加硫ゴム組成物。

【請求項2】 前記熱可塑性ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン及びポリエチレンから選択される、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記ポリオルガノシロキサンが、少なくとも30のウィルアムス可塑性を有する請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 前記オルガノヒドリドケイ素化合物が、成分(A)中のケイ素に結合したアルケニル一モル当たり、1乃至50モルの、ケイ素に結合した水素を提供するような量で添加される請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 さらに(E)強化フィラーを含む、請求項1乃至4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項6】 成分(E)が、成分(B)と成分(E)の合計の全重量の約

1乃至65重量%の比率で添加される請求項5記載の組成物。

【請求項7】 前記ケイ酸カルシウムが、2乃至30 μ mの平均粒子径を有するウォラストナイトである、請求項1乃至6のいずれか1項記載の組成物。

【請求項8】 前記ケイ酸カルシウムが、2乃至30マイクロメートルの数平均粒子径と、3：1を超えるアスペクト比を有するウォラストナイトである請求項7記載の組成物。

【請求項9】 (I) (A) 熱可塑性ポリオレフィン樹脂100重量部、
(B) 一分子当たり平均で少なくとも2のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン5乃至350重量部
(C) 一分子当たり平均で少なくとも2の、ケイ素に結合した水素基を含むオルガノヒドリドケイ素化合物
(D) ヒドロシレーション触媒、及び
(F) 10乃至170重量部のケイ酸カルシウム
を混合する工程と、
(II) その混合物を硬化する工程
を含む熱可塑性シリコーン加硫ゴム組成物の製造方法。

【請求項10】 前記熱可塑性ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン及びポリエチレンから選択される、請求項9記載の方法。

【請求項11】 前記ポリオルガノシロキサンの、少なくとも30の、ウィルアムス可塑性を有する請求項9又は10記載の方法。

【請求項12】 前記オルガノヒドリドケイ素化合物が、成分(A)中のケイ素に結合したアルケニルモル当たり1乃至50モルのケイ素に結合した水素を提供するような量で添加される請求項9乃至11のいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 混合工程(I)においてさらに(E)強化フィラーを混合する、請求項9乃至12のいずれか1項記載の方法。

【請求項14】 成分(E)が、成分(B)と成分(E)の合計の全重量の約1乃至65重量%の比で添加される請求項13記載の方法。

【請求項15】 前記ケイ酸カルシウムが、2乃至30マイクロメートルの数平均粒子径と、3：1を超えるアスペクト比を有するウォラストナイトである

請求項9乃至14のいずれか1項記載の方法。

【請求項16】 請求項1乃至8のいずれか1項記載の熱可塑性シリコン加硫ゴムを含む伝達メディアケーブル。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0031

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0031】

こうして、ポリオルガノシロキサン (B) は、そのような有機基を含むホモポリマー、コポリマー、又はターポリマーとすることができる。例としては、特に、ジメチルシロキシ単位とフェニルメチルシロキシ単位；ジメチルシロキシ単位とジフェニルシロキシ単位；及びジメチルシロキシ単位、ジフェニルシロキシ単位及びフェニルメチルシロキシ単位を含むゴムが含まれる。分子構造は重要ではなく、直鎖状、部分的に分枝された直鎖状が例示されるが、直線状構造が好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0035

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0035】

高粘稠性の不飽和基含有ポリオルガノシロキサンの調製方法は周知であり、詳しい説明はこの明細書では必要でない。例えば、アルケニル官能性ポリマーを調製するための典型的な方法は、類似アルケニル官能種の存在において、環状及び／又は直鎖状ポリオルガノシロキサンの塩基触媒された平衡を含む。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0042

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0042】

成分(E)は任意の強化シリカフィラーであり、ポリオルガノシロキサンを強化することが知られているいかなるシリカフィラーでもよく、好ましくは、細かく分割されたヒュームド沈澱形態のシリカ、及び比表面積が少なくとも約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは 150 乃至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ であるシリカエーロゲルから選択される。フィラーは、最初にそれをポリオルガノシロキサンと混合してオルガノシロキサンベースを形成することにより添加される。任意の強化シリカフィラーは典型的には、オルガノシロキサンベースの約 1 乃至 65 重量%、好ましくはベースの 10 乃至 65 重量%の範囲で添加される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0043

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0043】

強化シリカフィラーは、シリコーンゴムの分野で典型的に行われているように、表面を疎水性となるように処理することができる。これは、強化シリカフィラーを、シラノール基又はシラノール基の加水分解可能な前駆体を含む液体オルガノケイ素化合物と反応させることにより達成することができる。フィラー処理剤として用いることができる化合物は、低分子量液体ヒドロキシ-又はアルコキシ-末端化ポリオルガノシロキサンなどの成分を含み、これは α 、 ω -シランジオール、ヘキサオルガノジシロキサン、シクロジメチルシロキサン及びヘキサオルガノジシラザンを含む。

【手続補正6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0060

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0060】

試料の調製

本発明の、及び比較例の、熱可塑性シリコーン加硫ゴムの調製は、ローラーブレードを備えた300ml Haake密閉式混合機で行った。実施例の温度は150℃乃至170℃及び60RPM'sであった。すべての架橋された実施例において、4.2gmの架橋剤と6滴（約0.5gm）の触媒を添加した。典型的な方法において、熱可塑性ポリオレフィンを、前もって加熱したミキサーに添加し、約2-3分間溶融した。ポリオルガノシロキサンゴム（又はシリコーンベース）を添加し、2-10分間混合して、架橋剤と触媒を加え、混合を継続して、シリコーン成分を動的加硫させた。これに代えて、ベースを最初に添加し、それに樹脂を、架橋剤と触媒の添加前に混合した。架橋剤と触媒の添加の後の混合時間は12-20分間であった。全プロセスにわたって、N₂の安定した蒸気を、Hakk eボールミキサーの頂点に放射して、酸素分解を最小化する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
PCT/US 00/02417

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L23/04 C08L23/10 C08L83/04 C08K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 648 426 A (ZOLOTNITSKY MIKHAIL) 15 July 1997 (1997-07-15) abstract; claims 1-23 column 1, line 49-51, 65-67 column 2, line 49-63 column 3, line 25-49, 38	1-18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 222 (C-246), 9 October 1984 (1984-10-09) & JP 59 105042 A (SHOWA DENKO KK), 18 June 1984 (1984-06-18) abstract	1-18
P, Y	WO 99 45072 A (DOW CORNING) 10 September 1999 (1999-09-10) the whole document	1-18
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

 "A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

 "E" earlier document but published on or after the international
filing date

 "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or
which is cited to establish the publication date of another
citation or other special reason (as specified)

 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or
other means

 "P" document published prior to the international filing date but
later than the priority date claimed

 "T" later document published after the international filing date
or priority date and not in conflict with the application but
cited to understand the principle or theory underlying the
invention

 "X" document of particular relevance; the claimed invention
cannot be considered novel or cannot be considered to
involve an inventive step when the document is taken alone

 "Y" document of particular relevance; the claimed invention
cannot be considered to involve an inventive step when the
document is combined with one or more other such docu-
ments, such combination being obvious to a person skilled
in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2000

Date of mailing of the international search report

30/05/2000

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 report,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 00/02417

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 699 717 A (DOW CORNING) 6 March 1996 (1996-03-06) the whole document	1-18
E	EP 0 994 151 A (DOW CORNING) 19 April 2000 (2000-04-19) abstract; claims 1-6 page 3, line 40-50 page 4, line 17-42 page 6, line 23-30,28	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No.

PCT/US 00/02417

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5648426	A	15-07-1997	NONE	
JP 59105042	A	18-06-1984	NONE	
WO 9945072	A	10-09-1999	US 6013715 A AU 6889198 A	11-01-2000 20-09-1999
EP 0699717	A	06-03-1996	JP 8170019 A US 5882467 A	02-07-1996 16-03-1999
EP 0994151	A	19-04-2000	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 6/44	3 0 1	G 0 2 B 6/44	3 0 1 A 5 G 3 1-5
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A 5 G 3 1 9
3/44		3/44	L
7/295		11/00	Z
11/00		7/34	B
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, B J, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, C U, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, L S, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, T R, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW			
Fターム(参考) 2H050 BB04W BB09W BB19W BD03			
4F070 AA12 AA13 AA15 AA60 AB11			
AC22 AC25 AC52 AC92 AD02			
AE01 AE08 GA10 GB09 GC05			
4J002 BB03W BB05W BB06W BB07W			
BB10W BB12W BB15W BB17W			
CP04Y CP13X CP14X CP17X			
DA116 DD006 DD076 DJ008			
DJ017 EA016 EE046 EV046			
EW016 EX016 EZ006 FB296			
FD010 FD017 FD14Y FD156			
GH00 GJ02 GL00 GN00 QQ01			
5G303 AA06 AB20 BA12 CA09 CB06			
CB30 CC02			
5G305 AA02 AB25 BA15 CA01 CA26			
CC12 DA23			
5G315 CA01 CB02 CC08 CD02			
5G319 CB01			